

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023051203

CSTR:32061.14.hjhx.2023051203

唐娟, 付艺佳, 肖琪钦, 等. MoS₂@FeS₂ 催化电 Fenton 降解染料废水[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3854-3862.

TANG Juan, FU Yijia, XIAO Qiqin, et al. Dye wastewater degradation in electro-Fenton system catalyzed by MoS₂@FeS₂[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3854-3862.

MoS₂@FeS₂ 催化电 Fenton 降解染料废水*

唐娟 付艺佳 肖琪钦 邓雯栩 巴图 严展飞 熊仪凡 邢璇**

(中央民族大学, 北京, 100081)

摘要 本研究以掺硼金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 电极为阳极, 碳毡 (carbon felt, CF) 为阴极, 并采用简单的一步溶剂热法合成 Fe、Mo 双金属复合材料, 构建电 Fenton 系统, 处理亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 污染物. 扫描电子显微 (scanning electron microscopy, SEM) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 表征结果表明 MoS₂@FeS₂ 双金属硫化物成功合成. 实验结果表明 MoS₂@FeS₂ 表现出优异的催化性能, 在电流密度为 5 mA·cm⁻², 投加量为 0.3 g·L⁻¹ 时, MB 降解效率达 94.7%, 反应速率常数为 0.019 min⁻¹, 是未投加催化剂的 BDD-CF 体系 (0.008 min⁻¹) 的 2.38 倍. 此外, 该催化剂在 pH 为 3—9 的范围内对 MB 均具有较高的去除率, 在实际应用中不需要调节 pH. 其机理分析表明在整个反应体系中 Fe²⁺ 的浓度基本上维持在一个稳定的范围, 表明该催化剂可通过 Mo⁴⁺ 氧化为 Mo⁶⁺ 促进 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 之间的氧化还原循环, 从而可确保体系中有足够多的 Fe²⁺ 用于有效活化, 最大化 H₂O₂ 的分解效率以促进·OH 的产生, 20 min 时·OH 的浓度达到 1.43×10⁻⁵ mol·L⁻¹.

关键词 电 Fenton, BDD, CF, 亚甲基蓝, MoS₂@FeS₂.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Dye wastewater degradation in electro-Fenton system catalyzed by MoS₂@FeS₂

TANG Juan FU Yijia XIAO Qiqin DENG Wenxu BA Tu YAN Zhanfei
XIONG Yifan XING Xuan**

(Minzu University of China, Beijing, 100081, China)

Abstract In the present study, Fe and Mo bimetallic composite was prepared by one-step solvothermal method and applied in electro-Fenton system with boron-doped diamond (BDD) anode and carbon felt (CF) cathode for methylene blue (MB) degradation. The characterization results by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) indicated that bimetallic sulfide MoS₂@FeS₂ had been synthesized successfully. MoS₂@FeS₂ exhibited excellent catalytic performance, with 94.7% MB removed when the current density was 5 mA·cm⁻² and the dosage is 0.3 g·L⁻¹. Degradation rate constant of *k*_{obs} (0.019 min⁻¹) was about 2.38 times compared with BDD-CF system without catalyst (0.008 min⁻¹). Moreover, MB removal rate kept high in the pH range of 3—9, which demonstrated that MoS₂@FeS₂ could be used in practical without the requirement of pH adjustment. The concentration of Fe²⁺ in the whole reaction system was maintained in a stable range.

2023年5月12日收稿(Received: May 12, 2023).

* 国家自然科学基金青年基金(51409285)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51409285).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xingxuanpu@163.com

This result was mainly due to the redox cycle between Fe³⁺ and Fe²⁺ through the oxidation of Mo⁴⁺ to Mo⁶⁺, which ensured enough Fe²⁺ existing for effective Fenton reaction in the system. Concentration of ·OH reached 1.43×10⁻⁵ mol·L⁻¹ at 20 min in the system coming from the efficient decomposition of H₂O₂ produced at cathode.

Keywords electro-Fenton, BDD, CF, MB, MoS₂@FeS₂.

近年来,随着工业化进程不断向前,有机染料被广泛应用,我国是染料应用大国^[1],其年产量约占全球7成以上^[2]。然而,高色度染料废水的大量排放会干扰自然水体的透光率,降低水生生物的光合作用强度,降低水体的复氧能力^[3]。其中,亚甲基蓝(methylene blue, MB)是使用普遍的染料之一,在水环境中高度稳定,能与多数无机盐生成复盐,具有抗生物降解特性^[4-5]。在生态系统中积累,会对人类及其他生物体产生有害影响。因此,为避免生态环境健康遭到威胁,低能耗、高去除率的染料废水处理技术的研究具有重要意义。

在各种高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)中电化学氧化由于环境友好、氧化效率高、易于控制等优点,已成为处理含生物难降解有机污染物废水的最有前途的技术^[6]。其中,阳极材料是影响电化学氧化效率的关键因素,与Pt、Ir等贵金属相比,B掺杂金刚石(boron-doped diamond, BDD)阳极由于具有极宽的电位窗口、腐蚀稳定性、强氧化能力等特性在众多材料中脱颖而出^[7-9],已被广泛用于处理各种有机废水处理。此外,基于Fenton反应的电化学氧化可利用碳毡(carbon felt, CF)、生物炭^[10]等碳质材料作为阴极,原位生成H₂O₂和Fe²⁺反应产生的·OH,以提高体系的氧化能力。同时,避免了传统Fenton反应中必须外加H₂O₂带来的高昂成本以及高浓度爆炸性H₂O₂的处理、运输和储存相关的安全风险^[11]。因此,以BDD为阳极和CF为阴极的电Fenton体系(electro-Fenton, EF)已经成功地应用于有机污染物的降解^[12-13]。然而,Fe²⁺的再生是促进·OH生成的重要因素,但常规的铁基催化材料中Fe³⁺/Fe²⁺循环缓慢,成为电Fenton体系反应速率的限速条件。目前,金属硫化物(FeS₂、MoS₂、WS₂、Cr₂S₃、CoS₂或PbS)已被证明是提高有机污染物降解效率和显著降低H₂O₂和Fe²⁺所需量的优良催化剂^[14-15]。其中,Cr₂S₃、CoS₂、PbS都存在毒性,环境风险大的问题,相比之下,FeS₂毒性较低,对环境危害小,且已有研究表明S²⁻作为电子供体,可促进Fe³⁺的连续还原和Fe²⁺的再生^[16],便于在催化过程中反复利用,可作为一种含铁材料替代品,但单一金属硫化物由于活性中心和电子转移能力有限,S物种对Fe³⁺/Fe²⁺的循环不足以支持反应的进行。而纳米花状MoS₂具有比表面积高,反应位点丰富^[17],电荷阻力较低,有利于反应过程中电子的转移^[18]的优点,可作为助催化剂,Xing等^[19]的研究表明,MoS₂表面的不饱和硫原子可俘获溶液中的质子从而暴露出Mo⁴⁺,从而促进Fe³⁺/Fe²⁺循环,并将H₂O₂分解效率显著提高47.2%,降低AOPs中H₂O₂(0.4 mmol·L⁻¹)和Fe²⁺(0.07 mmol·L⁻¹)的消耗。

本研究将FeS₂负载到MoS₂上,成功合成双金属硫化物MoS₂@FeS₂,并将其引入BDD-CF电化学系统,对催化剂剂量、pH值、支持电解质等反应参数进行系统地探究,以确定最佳实验条件。此外,对反应过程中Fe²⁺与·OH含量进行测定,以探究其在降解过程中的作用机理。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂及仪器

亚甲基蓝((methylene blue, MB)、无水硫酸钠、氯化钠、硝酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠、浓硫酸、七水合硫酸亚铁、硫粉、硫代硫酸钠、四水合钼酸铵、硫脲、乙二醇、还原性铁粉、盐酸羟胺、一水1,10-菲啰啉、无水乙酸钠均购于国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基-p-亚硝基苯胺购于上海麦克林生化科技有限公司,所用试剂均为分析纯。

BDD电极(20 mm×20 mm×1.5 mm)购于德国CONDIAS GmbH公司,不锈钢电极(20 mm×20 mm×1.5 mm)购于上海越磁电子科技有限公司,碳毡电极购自天津碳素厂。

电子天平(FA1004)购自上海上平仪器,磁力搅拌器(JB-1A)购自雷磁-上海仪电科学仪器有限公司,直流稳压稳流电源(DH1765-1)购自北京大华无线电仪器厂,数控超声波清洗器(KQ-100DE)购自

昆山市超声仪器有限公司, 紫外可见分光光度计(V-750)购自日本 JASCO 公司, pH 计(PHS-2F)购自上海雷磁仪器有限公司, X 射线衍射仪(XD-DI)产自日本岛津公司, 扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 300)产自德国卡尔蔡司。

1.2 材料制备

将等物质的量 0.01 mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.780 g) 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.480 g) 以及 S 粉(0.320 g) 混合分散在 20 mL 乙二醇溶液中并连续搅拌 30 min. 将等 Fe/Mo 质量比的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.023 g) 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (1.886 g) 溶解于 20 mL 去离子水中, 并连续搅拌 30 min. 将二者混合并连续搅拌 15 min, 超声处理 15 min, 然后将混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 于 200 °C 加热 24 h. 反应完成后, 将高压釜自然冷却至室温, 并用去离子水、无水乙醇离心洗涤 3 次以去除杂质. 最后将所得的材料 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 转移到真空干燥箱中干燥 10 h. 在相同情况下合成纯 FeS_2 和 MoS_2 . 最后将所得的材料密封保存以备后续使用。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对材料的晶体结构、物相组成和所含元素进行分析, 使用扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)观察材料的表面结构。

1.4 实验方法

1.4.1 电 Fenton 催化氧化实验

以 BDD 电极为阳极, CF 电极为阴极, 两块电极板大小一致, 平行放置, 相距 2 cm, 有效电解面积均为 4 cm². 并在电流密度为 5 mA·cm⁻²、 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的投加量为 0—1.0 g·L⁻¹、磁力搅拌条件下将 300 mL 电解液(50 mg·L⁻¹ MB 和 0.05 mol·L⁻¹ Na_2SO_4)降解 140 min, 以设定的时间间隔取样, 并用 0.45 μm 的过滤头过滤, 并稀释 5 倍, 用分光光度计于 665 nm 处测定 MB 残余浓度。

MB 浓度变化使用一级动力学方程拟合:

$$\ln(C_0/C_t) = k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别代表初始时间和电解时间为 t 时的 MB 浓度, k_{obs} 为反应速率常数, min⁻¹.

1.4.2 溶液中铁离子浓度测定

采用邻菲罗啉分光光度法对降解过程溶液中的铁离子浓度进行测定。

1.4.3 羟基自由基生成的测定

在电 Fenton 体系中, 主要依靠产生的强氧化性·OH 对有机污染物进行降解, 本研究采用 R-NO(N,N-二甲基-*p*-亚硝基苯胺)法对降解过程中的·OH 生成量进行测定, 溶液中 R-NO 的减少量与·OH 生成量呈对应的量化关系:



2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 形貌结构

$\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的 SEM、XRD 表征结果图 1 所示, 由图 1(a)可知, $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 呈纳米花球状网络结构, 可使比表面积增加, 暴露更多的活性边缘和反应位点, 从而加快反应速率. 此外, 经 EDS 元素分布图证实 Mo、Fe、S 元素均匀分散, FeS_2 均匀负载在 MoS_2 上, 可有效避免在反应过程中 FeS_2 团聚现象. 从图 1(d)可知, 33.08°、37.10°、40.78°、56.28°和 64.28°处有明显的衍射峰与 FeS_2 (PDF#42-1340)的特征峰对应, 且峰型尖锐, 表明结晶度较好. 其次, 16.38°、33.50°、44.20°、58.32°为 MoS_2 (PDF#37-1492)的特征峰, 表明 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 成功合成。

2.2 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 催化性能

采用 BDD-CF 体系进行实验, 首先测试 CF 阴极对 MB 吸附的影响, 结果显示在 3 h 后 MB 几乎未降解, 说明 CF 阴极对于 MB 的吸附效果很弱, 可以忽略不计. 从图 2 可知, 在电流密度为 5 mA·cm⁻² 条件下, 以 BDD 为阳极, CF 为阴极的体系中, 对 MB 的降解效果远高于以 BDD 为阳极, SS 为阴极的体

系. 当反应进行到 140 min 时, BDD-CF 系统对 MB 的降解率达 64%, 而 BDD-SS 仅为 10%, k_{obs} 分别为 0.008 min^{-1} 和 0.001 min^{-1} , 这是由于 CF 阴极产生的 H_2O_2 能够在酸性环境中得到电子生成 $\cdot\text{OH}$, 从而去除 MB. 而 BDD-SS 系统仅依靠 BDD 阳极产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行反应. 实验继续测试了还原性铁粉、 MoS_2 、 FeS_2 、 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 作为催化剂时 BDD-CF 体系降解 MB 的效果, 可以看出, 加入催化剂后, MB 的降解速率有了很明显的提升, 表明材料会向溶液中浸出 Fe^{2+} 、 Mo^{4+} , 在酸性溶液中与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$, 促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 进而加速 MB 的氧化降解. 且在相同作用条件下, $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 作为催化剂时的降解效果 (94.7%) 明显优于其余 3 种催化剂, k_{obs} 值为 0.019 min^{-1} , 这可能是因为与 Fe^0 相比金属硫化物 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 释放的 Fe^{2+} 速率缓慢可控^[20], 与单一的 FeS_2 和 MoS_2 相比, 复合材料中由于双金属协同作用, Mo^{4+} 可还原 Fe^{3+} 产生 Fe^{2+} , 从而可确保体系中有足够多的 Fe^{2+} 用于有效活化, 这说明本实验的复合催化剂相比于单一催化剂效果更优.

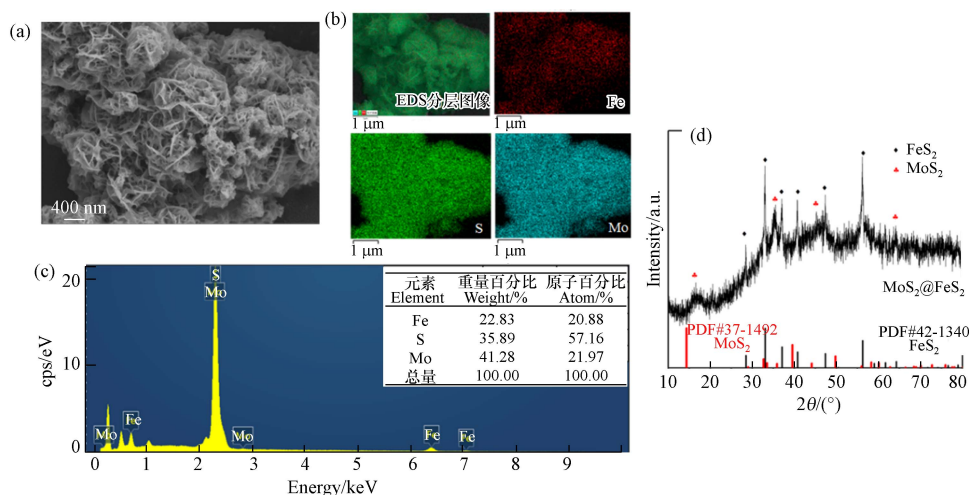


图 1 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的 (a) SEM; (b) EDS 元素分布; (c) 元素分布总数谱图; (d) XRD 图

Fig.1 (a) SEM; (b) EDS element distribution; (c) spectrum of total distribution of elements; (d) XRD patterns of $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$

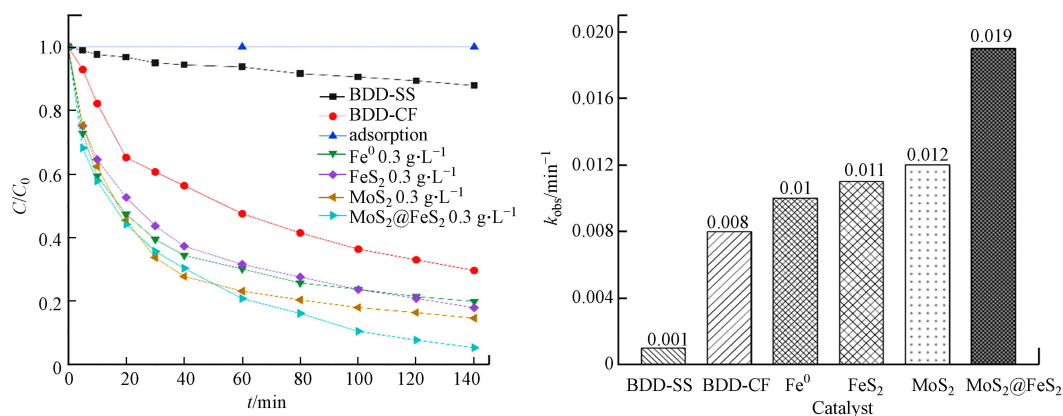


图 2 催化剂种类对 MB 降解的影响

Fig.2 Effect of catalyst types on MB degradation

2.3 反应参数对催化性能的影响

2.3.1 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 剂量的影响

在构建的电 Fenton 降解 MB 体系中, 助催化剂 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的作用是双重的. 其一是提供 Fe^{2+} , 其二是促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环. Fe^{2+} 将与阴极产生的 H_2O_2 反应得到 $\cdot\text{OH}$, 从而降解 MB. 其中, Fe^{2+} 的浓度对降解速率有着决定作用. 由此本实验对催化剂 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的剂量进行分析讨论, 以确定最适剂量. 如图 3 所示, 在 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 投加量为 $0.1\text{--}1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 的去除率随着 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 投加量的增加而增加, 这是由于催化剂剂量增加后可暴露出更多的活性位点, 加快了 $\cdot\text{OH}$ 的生成. 此外, 催化剂投加量为

0.3 g·L⁻¹ 和 0.5 g·L⁻¹ 时体系降解效果差别不大, 且 80 min 后 0.5 g·L⁻¹ 的效果相较于 0.3 g·L⁻¹ 开始变缓. 而催化剂剂量为 0.3 g·L⁻¹ 和 0.7 g·L⁻¹、1.0 g·L⁻¹ 在反应 80 min 时 MB 的去除率分别为 83.9%、90.7% 和 98.0%, 可见当催化剂剂量扩大 2—3 倍时, MB 的去除率并没有大幅度提高, 其原因可能是溶液中析出的过量 Fe²⁺ 可能会消耗一部分自由基(式 3)^[21-22]. 基于以上讨论, 综合环境效益及经济效益角度, 实验将 0.3 g·L⁻¹ 的 MoS₂@FeS₂ 作为最优剂量进行后续实验.

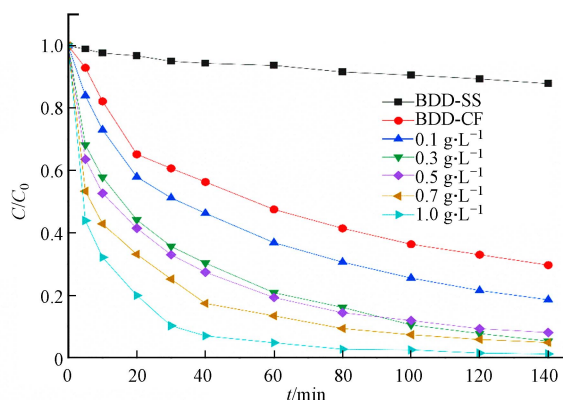


图 3 催化剂剂量对 MB 降解效率的影响

Fig.3 Effect of catalyst dosage on MB degradation efficiency

2.3.2 pH 的影响

在电 Fenton 体系中, pH 是一个重要的影响因素, 较窄的 pH 范围是限制 Fenton 实际应用的关键因素之一, 因此, 开发对宽 pH 范围具有高耐受性的催化剂具有重要意义. 为此, 本实验探究溶液初始 pH 值为 3、5、6.9(原始 pH 值)、9 时对 MB 降解效果的影响. 如图 4 所示, 除 pH 为 5 时 (83.3%), MB 去除率均高于 91.4%, 对应的 k_{obs} 分别为 0.016、0.012、0.019、0.015 min⁻¹, 表明 MoS₂@FeS₂ 复合材料具有较宽的 pH 值适用范围. 此外, 当溶液 pH 接近中性(6.9)时, 反应效果明显好于酸性和碱性, 这与 Qu 等^[23] FeOCl/MoS₂ 类 Fenton 体系去除 MB 的研究结果一致. 其原因可能是由于 MB 在水溶液中表现为带正电的阳离子形态, 在酸性环境中, H⁺ 会与 CF 表面的羧基等含氧基团结合, 对带正电的 MB 产生一定的静电排斥作用, 从而影响对 MB 的降解; 然而, MB 在不同 pH 下的降解不仅受 H⁺ 的影响, 而且受催化剂的控制, 在 pH=5 时, 浸出的 Fe²⁺ 可能会发生水解(方程 4), 形成铁絮体, 导致 H₂O₂ 分解受到抑制, ·OH 的生成量减少, 阻碍 MB 降解. 因此, 在 H⁺ 影响和 H₂O₂ 分解的双重作用下, pH=3 比 pH=5 的条件下降解效果更好. 在碱性环境下, 除催化剂 MoS₂@FeS₂ 水解外, 溶液中 OH⁻ 的存在会与 CF 阴极产生的 H₂O₂ 反应生成 O₂, 从而使 ·OH 的生成受到影响^[24], 反应速率减慢.

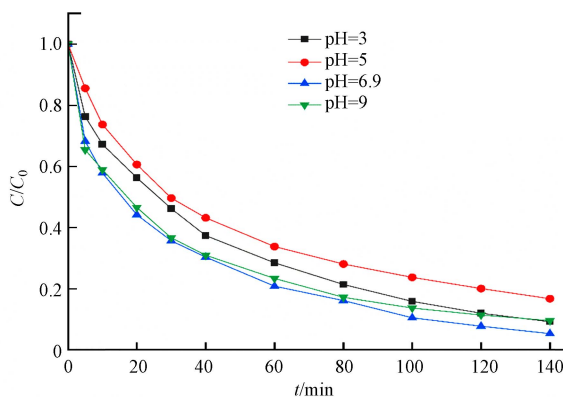


图 4 初始 pH 对 MB 降解的影响

Fig.4 Effect of initial pH on MB degradation

2.3.3 支持电解质的影响

不同电解质对于电 Fenton 系统降解 MB 会有不同的效果. 本研究探究了 Na₂SO₄、NaCl、NaNO₃ 3 种电解质对于 MB 去除的影响. 如图 5 所示, Na₂SO₄ 支持体系中 MB 去除率为 94.7%, NaCl、NaNO₃ 支持体系中 MB 去除率分别为 81.2%、82.5%, 这表明硫酸盐可能被电极激活, 产生额外的 SO₄⁻, 降解更多的 MB 分子. 其次, Cl⁻和 NO₃⁻会与 ·OH 反应生成其他氧化能力较弱的活性物质(式 5, 6)^[25-26]. 此外, Liu 等^[27]研究表明, Cl⁻的存在还可能造成铁-阴离子络合物的生成, 从而使 MB 的去除速率减缓. 但是其降解效率仍高于无催化剂的 BDD-CF/Na₂SO₄ 体系(64%), 表明尽管 Cl⁻和 NO₃⁻对 ·OH 有清除作用, MoS₂@FeS₂ 仍能表现出良好的催化性能.

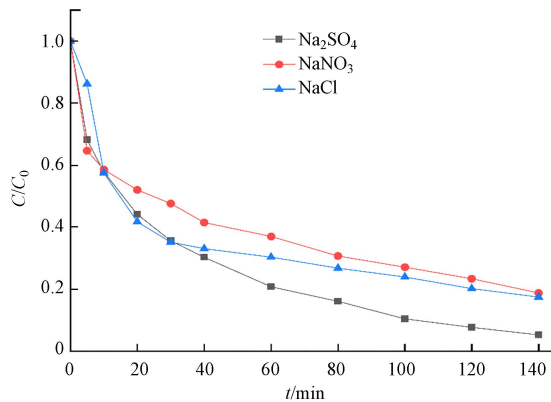


图 5 支持电解质对 MB 降解的影响

Fig.5 Effect of supporting electrolytes on MB degradation

2.3.4 无机阴离子与腐殖酸的影响

染料废水中通常还含有各种无机盐离子及天然有机物质, 一般情况下这些共存物质会对污染物的去除产生干扰, 因此本实验分别探究了 HCO₃⁻、HPO₄²⁻和富里酸(Humic acid, HA)共存体系下 MB 去除的影响. 如图 6 所示, HPO₄²⁻和 HCO₃⁻的存在会对 MB 的降解产生不同程度的抑制, 且溶液中 HA 浓度由 10 mg·L⁻¹增加到 40 mg·L⁻¹时, 抑制作用随之增强, 当体系中加入 40 mg·L⁻¹的 HA 后, MB 的去除率下降至 20%. 这主要是因为它们对 ·OH 的淬灭作用(式 7—9)以及对活性 Fe²⁺位点的破坏. 此外, HPO₄²⁻和 HCO₃⁻的水解会增加 pH 值, 从而使反应速率减慢.

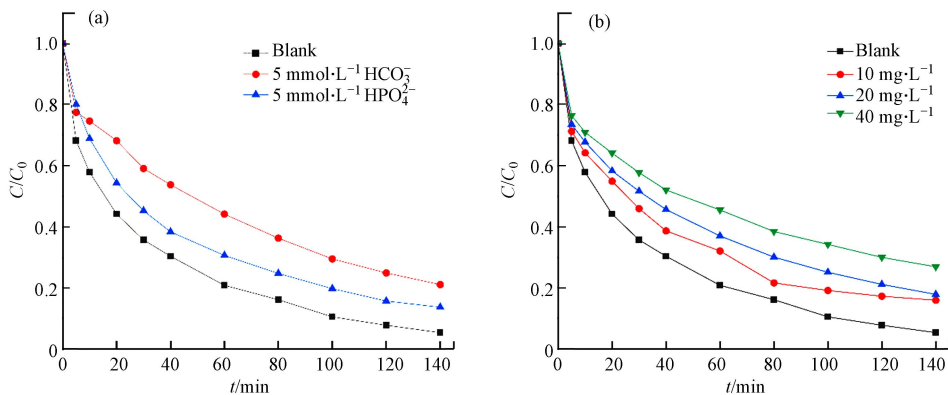
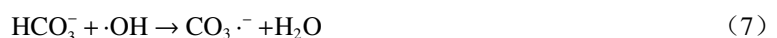


图 6 (a)无机阴离子及(b)HA 对 MB 降解的影响

Fig.6 Effects of (a) inorganic anions and (b) HA on MB degradation





2.4 机理探究

在电 Fenton 体系中, Fe^{2+} 含量及 $\cdot\text{OH}$ 生成量是决定反应速率的关键因素, 因此本实验对 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2/\text{BDD-CF}$ 体系中的 Fe^{2+} 含量与 $\cdot\text{OH}$ 生成量进行测定, 探究其作用机理.

2.4.1 铁离子浓度测定

对体系中铁离子浓度测定的结果如图 7 所示, $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 复合材料能够在溶液中缓慢释放铁离子, 主要以 Fe^{2+} 形式存在. 在整个反应体系中 Fe^{2+} 的浓度基本上维持在一个稳定的范围, 说明材料表面的不饱和硫原子俘获溶液中的质子暴露出的 Mo^{4+} 可促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 从而可确保体系中有足够多的活性 Fe^{2+} 用于 H_2O_2 的分解. 在 80 min 后, Fe^{2+} 和总 Fe 的含量出现一个下降的趋势, 可能是由于水溶液的 PH 接近于 7, 在此条件下 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会发生部分水解, 从而导致了浓度的降低. 此外, 实验测试了反应结束后 CF 阴极对于铁离子的吸附作用. 将 CF 阴极取下在超声条件下用去离子水清洗, 过滤洗涤液并测试水洗液中的铁离子浓度. 如图 7(b) 所示, CF 阴极对于铁离子的吸附作用很小, 表明 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 的不易被 CF 吸附, 方便后续回收重复利用.

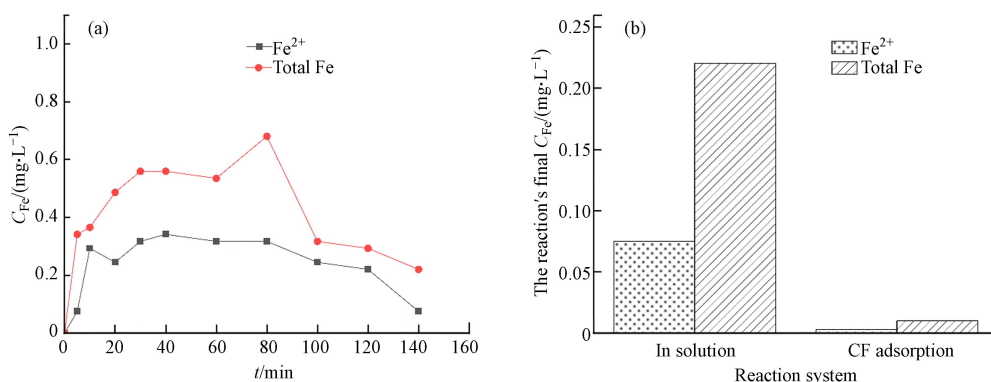


图 7 (a) 溶液中铁离子随时间的变化趋势; (b) 反应结束时溶液和 CF 吸附的铁含量

Fig.7 (a) The trend of iron ions in solution with time; (b) The iron content adsorbed by solution and CF at the end of the reaction

2.4.2 $\cdot\text{OH}$ 浓度测定

在相同条件下, 通过 R-NO 法对 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2/\text{BDD-CF}$ 、 BDD-SS 两个体系 $\cdot\text{OH}$ 的生成量进行测定. 由图 8 可知, $\cdot\text{OH}$ 的生成验证了对 MB 的降解主要依赖于该种强氧化性自由基. 此外, 20 min 内, BDD-CF 体系 $\cdot\text{OH}$ ($1.43 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 生成量远高于 BDD-SS ($0.41 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 体系. 这是因为在以 BDD 为阳极, CF 为阴极的电化学系统中加入 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 后, $\cdot\text{OH}$ 的来源主要有两个方面, 一方面是在 BDD 阳极氧化, 另一方面是 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2$ 浸出的 Fe^{2+} 作用于 CF 阴极的 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 而在 SS 电极上并不能生成 H_2O_2 , 仅依靠 BDD 阳极氧化生成 $\cdot\text{OH}$. 这也表现出 $\text{MoS}_2@\text{FeS}_2/\text{BDD-CF}$ 体系的优越性.

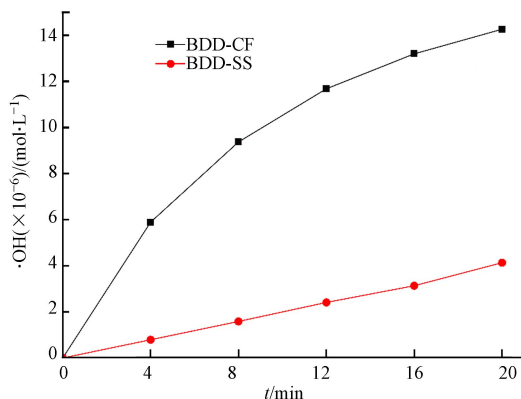


图 8 不同体系对 $\cdot\text{OH}$ 产生量的影响

Fig.8 Effect of different systems on $\cdot\text{OH}$ formation

基于上述实验结果,对实验体系降解 MB 的机理进行推断.如图 9 所示,在 MB 的降解中,BDD 阳极直接电解水产生·OH 和 O₂,·OH 可直接氧化 MB. CF 阴极通过捕获阳极产生的 O₂ 和溶液中的溶解氧还原产生 H₂O₂,并在 Fe²⁺的催化下产生·OH 来氧化 MB.此外,MoS₂@FeS₂ 中暴露的 Mo⁴⁺与 Fe³⁺发生反应生成 Fe²⁺,从而使反应持续进行.

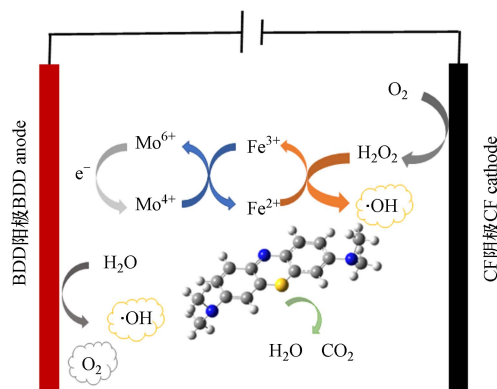


图 9 MoS₂@FeS₂ 催化 BDD-CF 体系氧化 MB 机理图

Fig.9 The mechanism of MB oxidation in BDD-CF system catalyzed by MoS₂@FeS₂

3 结论(Conclusion)

1)通过简单的溶剂热法成功制备出双金属硫化物 MoS₂@FeS₂ 催化剂,SEM 表征结果表明该材料形貌呈纳米花球状网络结构,暴露更多的活性边缘和反应位点,促进反应的进行.

2)通过系统的对比 BDD-SS、BDD-CF、Fe⁰/BDD-CF、FeS₂/BDD-CF、MoS₂/BDD-CF 和 MoS₂@FeS₂/BDD-CF 6 种体系对 MB 的降解效果,证实了 MoS₂@FeS₂ 具有良好的催化作用,其 k_{obs} 值为 0.019 min⁻¹,是未投加催化剂 BDD-CF(0.008 min⁻¹)和 BDD-SS(0.001 min⁻¹)体系的 19 倍与 2.38 倍,表明是一种优良的催化剂,而且在降解染料废水方面具有较好的应用前景.

3)机理分析表明 MoS₂@FeS₂ 复合材料结构可有效避免在反应过程中 FeS₂ 团聚现象,并利用 MoS₂ 表面的不饱和和硫原子俘获溶液中的质子暴露出的 Mo⁴⁺的原理,促进 Fe²⁺再生,以确保体系中有足够 Fe²⁺用于活化 H₂O₂,使体系中的·OH 不断增强,20 min 时·OH 的浓度达到 1.43×10⁻⁵ mol·L⁻¹.

参考文献 (References)

- [1] HOU Y P, ZHANG R D, YU Z B, et al. Accelerated azo dye degradation and concurrent hydrogen production in the single-chamber photocatalytic microbial electrolysis cell[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 63-68.
- [2] 袁思杰,张芮铭.染料废水处理技术研究进展[J].染料与染色,2022,59(4):55-62.
YUAN S J, ZHANG R M. Research progress of dye wastewater treatment technology[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2022, 59(4): 55-62 (in Chinese).
- [3] MEILI L, LINS P V S, COSTA M T, et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling[J]. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2019, 141: 60-71.
- [4] KULKARNI P, WATWE V, DOLTADE T, et al. Fractal kinetics for sorption of Methylene blue dye at the interface of Alginate Fullers earth composite beads[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116225.
- [5] KHAN I, SAEED K, ZEKKER I, et al. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation[J]. *Water*, 2022, 14(2): 242.
- [6] WEI J C, SHI L, WU X. Electrochemical advanced oxidation process with simultaneous persulfate and hydrogen peroxide on-site generations for high salinity wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123147.
- [7] OTURAN M A. Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2021, 25(3): 100925.
- [8] TITCHOU F E, ZAZOU H, AFANGA H, et al. Electro-Fenton process for the removal of Direct Red 23 using BDD anode in chloride and sulfate media[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 897: 115560.
- [9] ZHU Y S, QIU S, DENG F X, et al. Degradation of sulfathiazole by electro-Fenton using a nitrogen-doped cathode and a BDD anode:

- Insight into the H₂O₂ generation and radical oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137853.
- [10] KUANG C Z, ZENG G S, ZHOU Y J, et al. Integrating anodic sulfate activation with cathodic H₂O₂ production/activation to generate the sulfate and hydroxyl radicals for the degradation of emerging organic contaminants[J]. *Water Research*, 2023, 229: 119464.
- [11] ZHANG Q Z, ZHOU M H, REN G B, et al. Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1731.
- [12] MIAO D T, LI Z S, CHEN Y H, et al. Preparation of macro-porous 3D boron-doped diamond electrode with surface micro structure regulation to enhance electrochemical degradation performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132366.
- [13] 徐进, 李方舟, 陈梓慧, 等. 铁碳复合材料催化电 Fenton 处理抗生素废水的效果和机理研究 [J]. *功能材料*, 2022, 53(7): 7175-7181.
- XU J, LI F Z, CHEN Z H, et al. Antibiotic wastewater treatment in electro-Fenton system catalyzed by iron-carbon composite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(7): 7175-7181 (in Chinese).
- [14] LUO H P, ZHOU X, GUO X J, et al. WS₂ as highly active co-catalyst for the regeneration of Fe(II) in the advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128067.
- [15] 刘怀浩. 二硫化钨/二氧化钛复合材料光催化降解水中硝酸盐氮的研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
- LIU H H. Photocatalytic degradation of nitrate nitrogen in water by WS₂/TiO₂ composites[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2022 (in Chinese).
- [16] XU H D, SHENG Y Q. New insights into the degradation of chloramphenicol and fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate activated with FeS: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128823.
- [17] 徐祥福, 陈佳, 赖国霞, 等. 单层 MoS₂ 在合金化及应力调控下光催化裂解水产氢的理论研究 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(3): 321-327.
- XU X F, CHEN J, LAI G X, et al. Theoretical study on enhancing the monolayer MoS₂ photocatalytic water splitting with alloying and stress[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(3): 321-327 (in Chinese).
- [18] WANG Z Y, MI B X. Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8229-8244.
- [19] XING M Y, XU W J, DONG C C, et al. Metal sulfides as excellent co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes[J]. *Chem*, 2018, 4(6): 1359-1372.
- [20] DU M M, KUANG H N, ZHANG Y Q, et al. Enhancement of ball-milling on pyrite/zero-valent iron for persulfate activation on imidacloprid removal in aqueous solution: A mechanistic study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105647.
- [21] DIRANY A, SIRÉS I, OTURAN N, et al. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(5): 594-602.
- [22] SIRÉS I, GARRIDO J A, RODRÍGUEZ R M, et al. Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2007, 72(3/4): 382-394.
- [23] QU S Y, WANG W H, PAN X Y, et al. Improving the Fenton catalytic performance of FeOCl using an electron mediator[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121494.
- [24] FENG J Y, HU X J, YUE P L. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 641-646.
- [25] QU J H, XU Y, ZHANG X B, et al. Ball milling-assisted preparation of N-doped biochar loaded with ferrous sulfide as persulfate activator for phenol degradation: Multiple active sites-triggered radical/non-radical mechanism[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2022, 316: 121639.
- [26] WANG Z X, HAN Y F, FAN W L, et al. Shell-core MnO₂/Carbon@Carbon nanotubes synthesized by a facile one-pot method for peroxymonosulfate oxidation of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119558.
- [27] LIU Y D, ZHOU A G, GAN Y Q, et al. Effects of inorganic anions on carbon isotope fractionation during Fenton-like degradation of trichloroethene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 187-191.